

POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

Patent number: JP2004502008T

Publication date: 2004-01-22

Inventor:

Applicant:

Classification:

- **international:** C08G81/00; B01D53/22; B01D61/02; B01D61/24;
B01D61/36; B01D61/42; B01D71/52; B01D71/66;
B01D71/68; C08J5/18; C08L87/00; C25B13/08;
H01M8/02; H01M10/40

- **european:** B01D53/22M; B01D67/00J18; B01D71/52; B01D71/68;
B01D71/82; C08G75/00; H01M2/16C3; H01M8/10E2;
H01M10/40B

Application number: JP20020505894T 20010521

Priority number(s): DE20001054233 20001102; WO2001EP05826
20010521; DE20001024575 20000519

Also published as:



WO0200773 (A3)



WO0200773 (A3)



WO0200773 (A2)



DE10054233 (A1)



CA2379962 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2004502008T

Abstract of corresponding document: **WO0200773**

The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR2; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO2M and/or POM2 and/or COM b) sulphinate groups SO2Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO2Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH2)x-; -arylene-; -(CH2)x-arylene-; CH2arylene-CH2-, x=3-12); polymer-SO2Y-SO2-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH2)x-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO2ME and the other side (-NHR) with SO2M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO2-(CH2)x-NR-SO2-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH2)x)-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO2Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO2-NR-(CH2)x-NR-SO2-polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2004-502008

(P2004-502008A)

(43)公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51)Int.Cl.⁷

C08G 81/00
 B01D 53/22
 B01D 61/02
 B01D 61/24
 B01D 61/36

F 1

C08G 81/00
 B01D 53/22
 B01D 61/02
 B01D 61/24
 B01D 61/36

テーマコード(参考)
 4D006
 4F071
 4J002
 4J031
 5H026

審査請求未請求 予備審査請求未請求 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特許2002-505894 (P2002-505894)	(71)出願人	502023815 ユニヴェルスイテート ステュットガルト ドイツ 70049 ステュットガルト ケブラー・シュトラーセ7
(36)(22)出願日	平成13年5月21日(2001.5.21)	(74)代理人	100072051 弁理士 杉村 美作
(85)翻訳文提出日	平成14年1月21日(2002.1.21)	(72)発明者	ヨヒエン ケレス ドイツ 73760 オストフィルダー アスター・ヴェーク 11
(86)日本出願番号	PCT/EP2001/005826	(72)発明者	ツアン ウエイ ドイツ 70569 ステュットガルト (音地なし)
(87)国際公開番号	W02002/000773	(72)発明者	タン チーミン ドイツ 69469 ヴァインハイム ヘルダーリン・シュトラーセ 11
(87)国際公開日	平成14年1月3日(2002.1.3)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	100 24 575.7		
(32)優先日	平成12年5月19日(2000.5.19)		
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		
(31)優先権主張番号	100 54 233.6		
(32)優先日	平成12年11月2日(2000.11.2)		
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		

(54)【発明の名称】スルフィナートアルキル化を介した共有結合架橋ポリマーおよびポリマー膜

(57)【要約】

本発明は、以下の官能基：(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR₂；R=アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール；(Me=H, Li, Na, K, Cs、または他の金属陽イオンもしくはアンモニウムイオン)：a)陽イオン交換基の前駆体：SO₂Mおよび/またはPOM₂および/またはCOM、b)スルフィナート基SO₂Meを有することができ、以下の有機化合物：a)スルフィナート基SO₂Meと反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、Y=-(CH₂)_x-；-アリーレン-；-(CH₂)_x-アリーレン-；-(CH₂)_x-アリーレン-(CH₂)_x、x=3~12)：ポリマー-SO₂-Y-SO₂-ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性(origo functional)ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/またはb)一方(ハロゲン)がスルフィナート基SO₂Meと反応し、他方(-NHR)がSO₂M-基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：ハロゲン-(CH₂)_x-NHRを含む化合物、および/またはc)スルフィナート基SO₂Meと反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：NHR-(CH₂)_x-NHRを含む化合物を用いて共有結合することができる、1つまたは複数のポリマーからなる共有結合架橋ポリマーまたはポリマー膜に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

任意選択的に以下の官能基：(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR₂; R=アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール; Me=H、Li、Na、K、Cs、または他の金属陽イオンもしくはアンモニウムイオン)：

- a) 陽イオン交換基の前駆体: SO₂Mおよび/またはPOM₂および/またはCOM、
- b) スルフィナート基SO₂Me

を有し、以下の有機化合物：

a) スルフィナート基SO₂Meと反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーblend/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロゲン(F、Cl、Br、I)、OR、Y=-(CH₂)_x-; -アリーレン-; -(CH₂)_x-アリーレン-; -(CH₂)_x-アリーレン-(CH₂)_x-、x=3~12)：ポリマー-SO₂-Y-SO₂-ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性(orig of function)ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/または

10

b) 一方(ハロゲン-)がスルフィナート基SO₂Meと反応し、他方(-NHR)がSO₂M基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマープレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：ハロゲン-(CH₂)_x-NHRを含む化合物、および/または

20

c) SO₂Me基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマープレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：NHR-(CH₂)_x-NHRを含む化合物と共有結合することができる、1つまたは複数のポリマーを含む共有結合架橋ポリマーまたは共有結合架橋ポリマー膜。

【請求項 2】

以下のポリマー：

- a) 少なくともSO₂M基を含むポリマー、
- b) 少なくともSO₂Me基を含むポリマーから構成されることを特徴とする、請求項1に記載の共有結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

【請求項 3】

以下の基：SO₂M基およびSO₂Me基を含むポリマーからなることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の共有結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

30

【請求項 4】

官能基を有する基材ポリマーがポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリジフェニルフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、またはこれらの化合物の少なくとも1つを含むコポリマーからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

【請求項 5】

基材ポリマーとして、以下のポリマー：ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、またはリチウム化することができる他のポリマーが好ましいことを特徴とする、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の共有結合およびイオン結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

40

【請求項 6】

架橋剤としてハロゲン-(CH₂)_x-ハロゲンまたはハロゲン-CH₂-フェニレン-CH₂-ハロゲン(x=3~12、ハロゲン=F、Cl、Br、I)が好ましいことを特徴とする、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

前記ポリマー／ポリマー（ブレンド）膜のSO₂M基および／またはPO₂M基および／またはCOM基が、以下の後処理（硬化）工程：

- a) T = RT - 95°Cでの1～50重量%のアルカリ水溶液、
- b) T = RT - 95°Cでの完全に脱塩した水、
- c) T = RT - 95°Cでの1～50重量%の鉛酸水溶液、
- d) T = RT - 95°Cでの完全に脱塩した水、

によって陽イオン交換基SO₃Meおよび／またはPO₃Me₂および／またはCOOMe (Me = H, Li, Na, K, Cs、または他の金属陽イオンまたはアンモニウムイオン) に加水分解されるが、1つまたは複数の前記硬化工程を任意選択的に省略することができる特徴とする、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

10

【請求項8】

前記ポリマーをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、またはスルホラン(sulfolane)からなる群から選択される双極性非プロトン性溶媒中に同時または連続して溶解後、架橋剤を添加し、前記架橋剤を搅拌によって前記ポリマー溶液中で均一に分散させ、前記ポリマー溶液を濾過して脱気し、前記ポリマー溶液を薄膜として基板(ガラスプレート、金属プレート、織物、不織布など)上に広げ、前記溶媒を80～130°Cでの加熱または低圧または循環エアドライヤーによって除去し、前記ポリマーフィルムを任意選択的に基板から剥離し、前記ポリマーフィルムを以下の工程：

- a) T = RT - 95°Cでの1～50重量%のアルカリ水溶液、
- b) T = RT - 95°Cでの完全に脱塩した水、
- c) T = RT - 95°Cでの1～50重量%の鉛酸水溶液、
- d) T = RT - 95°Cでの完全に脱塩した水によって硬化するが、1つまたは複数の前記硬化工程を任意選択的に省略することができることを特徴とする、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマー、ポリマーブレンド、またはポリマーブレンド膜の調製法。

20

【請求項9】

電気化学的経路でエネルギーを産出するために、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

30

【請求項10】

0～180°Cの温度での膜燃料電池(水素または直接メタノール型燃料電池)の構成要素としての、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

【請求項11】

化学電池において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

【請求項12】

二次電池において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

【請求項13】

電解槽において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

40

【請求項14】

ガス分離法、浸透気化法、膜抽出、逆浸透法、電気透析法、および拡散透析などの膜分離工程において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

(第2部)

【請求項15】

1つまたは複数のポリマーおよびテクトシリケートおよび／またはフィロシリケートを含み、存在する前記テクトシリケートおよび／またはフィロシリケートは官能基が導入されていても導入されていなくても良く、

前記ポリマーは、以下の官能基(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR₂；

は他の金属陽イオンまたはアンモニウムイオン) :

- a) 陽イオン交換基の前駆体: SO_2M および/または POM_2 および/または COM ,
- b) スルフィナート基 SO_2Me

を有することができ、以下の有機化合物:

- a) スルフィナート基 SO_2Me と反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜 ($Y = \text{架橋}$)、 $X = \text{ハロゲン} (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 、 OR 、 $Y = -(\text{CH}_2)_x-$; -アリーレン- ; $- (\text{CH}_2)_x-$ アリーレン- ; $- (\text{CH}_2)_x-$ アリーレン- (CH_2) $_x$; $x = 3 \sim 12$: ポリマー- $\text{SO}_2-Y-\text{SO}_2$ -ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性 (original) ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/または
- b) 一方 (ハロゲン-) がスルフィナート基 SO_2Me と反応し、他方 (-NHR) が SO_2M -基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜: ポリマー- $\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_x-NR-\text{SO}_2$ -ポリマー中に存在する、以下の基: ハロゲン- $(\text{CH}_2)_x-NHR$ を含む化合物、および/または
- c) SO_2Me 基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜: ポリマー- $\text{SO}_2-NR-(\text{CH}_2)_x-NR-\text{SO}_2$ -ポリマー中に存在する、以下の基: NHR- $(\text{CH}_2)_x-NHR$ を含む化合物と共有結合することができるという点で特徴づけられる、共有結合架橋複合ポリマーまたは共有結合架橋複合ポリマー膜。

【請求項 16】

以下のポリマー:

- a) 少なくとも SO_2M 基を含むポリマー,
- b) 少なくとも SO_2Me 基を含むポリマーから構成されることを特徴とする、請求項 15 に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項 17】

以下の基: SO_2M 基および SO_2Me 基を含むポリマーからなることを特徴とする、請求項 15 または請求項 16 に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野) 本発明は、スルフィナートアルキル化を介した共有結合架橋ポリマーおよびポリマー膜に関する。

【0002】

(背景技術) 本出願明細書の執筆者は、スルフィナート基を含むポリマー、ポリマーブレンド、およびポリマー(ブレンド)膜のアルキル化反応に基づく、共有結合架橋アイオノマー膜の新規な調製法を開発した (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: 「Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten」、ドイツ特許第 19622337.7 号 (出願日: 1996 年 6 月 4 日)、ドイツ特許庁 (1997)、「Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés」、1997 年 3 月 30 付けのフランス特許 F 9706706 号)。共有結合網状構造の利点は、高温でさえも加水分解に耐性を示すことである。上記発明に記載のイオン伝導物質、共有結合架橋ポリマー、およびポリマーブレンドの不利な点は、膜形成におけるスルフィナート基のアルキル化時に疎水性網状構造が形成されることであり、この疎水性網状構造はイオン伝導性ポリマー(ブレンド)成分(スルホン化ポリマー: ポリマー- SO_3Me)と部分的に相溶性がないので、不均一なポリマー(ブレンド)形態になり、機械的安定性が減少し(乾燥により脆化する)、スルフィナート相とスルホネート相が部分的に分離し完全な架橋が阻害される。

【0003】

「略図の開示」等について

ン伝導性ポリマー（ブレンド）成分と十分に相溶している新規の共有結合架橋ポリマー／膜を提供することにある。

【0004】この目的は、請求項1に記載の膜を得ることによって達成される。さらに、本発明の方法がこの目的に加わる。

それに対して、以下の官能基：

- ・スルフィナート基- SO_2Me
- ・スルホクロリド基および／または陽イオン交換基の他の前駆体を含むポリマーを含むポリマー溶液を調製する。さらに、二官能性またはオリゴ官能性（orig ofunctional）アルキル化架橋剤（典型的には、 α , ω -ジハロアルカン）および任意選択的に第2級ジアミン架橋剤 $\text{NHR}-\text{(CH}_2\text{)}_x-\text{NHR}$ を、ポリマー溶液に添加する。スルフィナート基のアルキル化および任意選択的にポリマー中に存在するスルホハロゲニド基とジアミン架橋剤の第2級アミノ基との反応を介したスルホンアミドの形成により溶媒を蒸発する際に膜を形成する間に共有結合架橋が形成される。膜を形成後に膜を酸性および／または塩基性および／または中性水溶液で後処理する間に、陽イオン交換基の前駆体が加水分解されて陽イオン交換基が形成される。

【0005】本発明の複合物は以下の官能基を有するポリマーからなる。膜調製後で、且つ加水分解前では、

- ・- SO_2M および／または- PO_2M_2 および／または- COM ($\text{M}=\text{ハロゲン(F, Cl, Br, I), OR, NR}_2$; R=アルキル、ヒドロアルキル、アリール)、架橋：

- a) ポリマー- $\text{SO}_2-\text{Y-SO}_2$ -ポリマー、
- b) ポリマー- $\text{SO}_2-\text{Y}'-\text{NR-SO}_2$ -ポリマー、
- c) ポリマー- $\text{SO}_2-\text{NR-Y}'-\text{NR-SO}_2$ -ポリマー、

加水分解後では、

- ・- SO_3M 、- PO_3M_2 、- COOM 基、
- ・上記の架橋。

陽イオン交換ポリマー前駆体との混合物中のスルフィナートポリマーの共有結合架橋により、ブレンド段階でより良好に混合されるので架橋度が高くなり、陽イオン交換ポリマーおよび直合体スルフィナートから作製される共有結合架橋ポリマー（ブレンド）フィルムと比較して得られたポリマーフィルムの機械的安定性はより向上する。ポリマーの網状構造中の陽イオン交換基の前駆体と反応するアミノ基を含む架橋成分の組み込みを制御することにより、機械的特徴がさらに改良される。

【0006】

（実施例）本発明を、以下の2つの実施例でさらに詳細に例示する。使用した成分の重量／体積を、表1に示す。

【0007】膜調製の説明。スルホクロル化PSU Ude1（商標名）(ICE=1.8 meq $\text{SO}_2\text{Cl}/\text{g}$) およびPSU SO_2Li (ICE=1.95 meq $\text{SO}_2\text{Li}/\text{g}$) (ポリマーの構造については図2を参照のこと)を、N-メチルピロリジノン(NMP)に溶解する。次いで、 α , ω -ジヨードブタンを架橋剤溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過して脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーナーでコートした。ガラスプレートを減圧乾燥オープンにおき、700から最終的に15mbaの低圧の80~130°Cの温度で溶媒を除去する。フィルムを乾燥オープンから取り出し、冷却する。ポリマーフィルムを水中でガラスプレートから剥離し、10%塩酸中で加水分解／最初に後処理し、それぞれの水を60~90°Cで24時間完全に脱塩する。

【0008】2. 反応物質の使用量および結果の特徴
【表1】

膜	NMP [g]	PSU-SO ₂ Cl [g]	PSU-SO ₂ Li [g]	架橋剤 [ml]	I E C [meq/g]	膨潤 [%]	R _{sp} H ⁺ [Ωcm]
wz10	10	1	1	0.3	0.2	19.3	337.6
wz13	10	1	0.4	0.12	0.85	18.3	15.2
wz14	10	1	0.3	0.09	0.56	8.6	62.6
wz15	10	1	0.2	0.06	0.7	13	36.14
wz16	10	1*	1*	0.3	0.75	11.7	31.6

10

* 2 SO₂Cl基 / PSU繰返しユニット
【0009】

(第2部) 共有結合架橋複合膜

(先行技術) さらなる出願を基礎とする本発明は、ドイツ特許出願DE 10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembran via Sulfination alkylierung) の継続出願または変更に関する。このドイツ特許の先願DE 10024575.7の内容は、参照して本明細書中に取り込むことを明示する。

【0010】この上記特許出願の生成物および方法は、それぞれ以下の不利益を有する。

【0011】記載の方法によって調製された膜については、水素燃料電池における操作に含水ガスがさらに必要である。ガスが湿っていない場合、膜は乾燥し、プロトン伝導性が大幅に減少する。

【0012】この問題を解決するために、本出願は、親出願に従って、特に共有結合網状構造に任意選択的に官能基が導入されたテクトシリケートおよびフィロシリケートの組み込みを提案する。

【0013】親出願は、共有結合網状構造へのポリマーの組み込みのみを記載している。官能基導入フィロシリケートおよび/またはテクトシリケートを使用する場合、驚くべきことに、低分子量官能基を有し且つフィロシリケートおよび/またはテクトシリケートに結合した化合物は、特に水素燃料電池で使用される場合、膜の使用時に放出しないか、穏やかにのみ放出することが見出された。これにより、膜の機械的特徴を非常に悪化させる通常みられる影響(脆性または大きな膨潤)を有することなく共有結合網状構造内のイオン伝導性基の濃度が増加する。従って、極端な場合、共有結合網状構造中に封入されたイオン伝導性ポリマーを使用することを完全にやめることが可能となる。イオン伝導性は、官能基を有するシリケートを介して排他的に得られる。

【0014】したがって、本発明は、膜の乾燥および膜内のイオン伝導性基の数の限定という問題を解決する。

【0015】したがって、本発明の目的は、湿らせていないかわずかしか湿らせていないガスの使用時でさえプロトン伝導性を示す新規の共有結合架橋ポリマー/膜を提供することにある。さらに、さらなる目的は、産業的に有用な期間膜中に残存するように共有結合網状構造にカップリングされた低分子量の官能基導入化合物を組み込むことにある。

【0016】さらに、本発明の方法は、この目的を解決するのを支援する。

【0017】

(発明の説明) 以下の文章は、親特許出願DE 10024575.7を詳細に示す。ポリマーおよび官能基導入テクトシリケートおよび/またはフィロキシリケートおよび任意選択的に低分子化合物を含む適切な溶媒、好ましくは非プロトン性溶媒溶液の混合物を調製する。

【0018】混合物は、ポリマーおよび以下の基を含む:

- スルフィナート基SO₂Me (Meは1価または多価金属陽イオン)、
- フルオロカルボン酸基

20

30

40

さらに、二官能性またはオリゴ官能性 (orig of functional) アルキル化架橋剤 (典型的には α , ω -ジハロアルカン) および任意選択的に第2級ジアミン架橋ジアミンNHR-(CH₂)_x-NHRを混合物、好ましくはポリマー溶液に添加する。スルフィナート基のアルキル化および任意選択的なポリマー中に存在するスルホハライド基のジアミン架橋剤の第2級アミノ基との反応を介したスルホンアミドの形成によって溶媒を蒸発させ、膜形成中に共有結合架橋が形成される。巻く形成後、酸性および/または塩基性および/または中性水溶液による膜処理において、イオン交換基の前駆体は加水分解および酸化されて、イオン交換基を形成する。

【0019】本発明の複合物は、以下の官能基を有するポリマーからなる。膜調製後で、且つ加水分解前では、

・SO₂Mおよび/またはPO₂M₂および/またはCOM (M=ハロゲン (F、Cl、Br、I)、OR、NR₂; R=アルキル、ヒドロアルキル、アリール)、
・架橋：

a) ポリマー-SO₂-Y-SO₂-ポリマー、

任意選択的に、

b) ポリマー-SO₂-Y'-NR-SO₂-ポリマー、

c) ポリマー-SO₂-NR-Y'-NR-SO₂-ポリマー、

加水分解後では、

・-SO₃M-、-PO₃M₂-、-COOM基、

・上記の架橋。

官能基導入フィロシリケートおよび/またはテクトシリケートの存在下でのイオン交換ポリマー、特に、陽イオン交換ポリマーの前駆体と混合したスルフィナートポリマーを共有結合架橋することにより、ブレンド相が良好に混合され、架橋度もより高くなるので、得られたポリマーフィルムは陽イオン交換ポリマーおよび重合体スルフィナートから作製された共有結合ポリマー (ブレンド) フィルムと比較して機械的安定性がより高い。ポリマー網状構造への陽イオン交換基の前駆体と反応するアミノ基を有する架橋成分の封入の制御により機械的特徴がさらに改良される。

【0020】膜形成中の共有結合網状構造への官能基導入テクトシリケートおよび/またはフィロシリケートの組込みにより、膜の水分保持能力が増加する。官能基導入テクトシリケートまたはフィロシリケートの表面から突出した官能基により、その機能性に関する膜の特徴がさらに変化する。

【0021】無機充填剤の説明。無機活性充填剤は、モントモリロナイト、スマクタイト、イライト、海泡石、パリゴルスカイト、白雲母、アレバルドサイト (allevardite)、アメサイト (amesite)、ヘクトライト (hectorite)、タルクト (taurolite)、フルオロヘクトライト (fluorohectorite)、サボナイト、ベイデライト (beidellite)、ノントロナイト (nontronite)、ステベンサイト (stevensite)、ペントナイト、マイカ、バーミキュライト、フルオロバーミキュライト、ハロイサイト、合成タルク型を含むホタル石、または2つまたはそれ以上の上記フィロシリケートのブレンドベースのフィロシリケートである。フィロシリケートの層間を剥離するか、架橋することができる。モンモリロナイトが特に好ましい。フィロシリケートの重量比は、好ましくは1~80重量%、より好ましくは2~30重量%、最も好ましくは5~20重量%である。

官能基導入充填材、とくにベイデライト系及びペントナイトのゼオライト及び部材が唯一のイオン伝導性成分である場合、その重量比は通常5~80重量%、好ましくは20~70重量%、最も好ましくは30~60重量%である。

【0022】官能基導入フィロシリケートの説明。用語「フィロシリケート」は、通常、SiO₄四面体が二次元で無限大に網状構造に接続されたシリケートを意味する。(陰イオンの実験による形態は(SiO₂O₅²⁻)_nである)。単層膜は、その間に存在する陽イオン (天然に存在するフィロシリケートでは、通常、Na、K、Mg、Al、またけ/ホトアルコノレート、アセト酸、

【0023】用語「脱アミノ化官能基導入フィロシリケート」は、いわゆる官能基導入剤との反応によって最初に層間の距離が増すフィロシリケートと理解される。このようなシリケートの脱アミノ化前の層の厚さは、好ましくは5~100Å、より好ましくは5~50Å、最も好ましくは8~20Åである。層間の距離の増加させる（疎水化）ために、フィロシリケートを（本発明の複合物の生成前に）しばしばオニウムイオンまたはオニウム塩と呼ばれるいわゆる官能基導入疎水化剤と反応させる。

【0024】フィロシリケートの陽イオンを、有機官能基導入疎水化剤と置換することによって所望の層間距離が得られるが、この距離はフィロシリケートに組み込まれる反応性官能基導入分子またはポリマーの種類に依存し、有機残基の種類によって調整することができる。
10

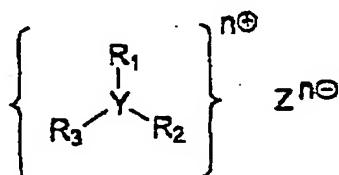
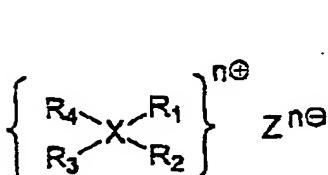
【0025】金属イオンまたはプロトンの交換を、完全または部分的に行うことができる。金属イオンまたはプロトンの完全な交換が好ましい。金属イオンまたはプロトンの交換量を、通常、1gのフィロシリケートまたはテクトシリケートあたりのミリ当量(meq)で示し、これをイオン交換容量という。

【0026】少なくとも0.5meq/g、好ましくは0.8~1.3meq/gの陽イオン交換容量を有するフィロシリケートまたはテクトシリケートが好ましい。

【0027】適切な有機官能基導入疎水化剤は、1つまたは複数の有機残基を保有することができるオキソニウム、アンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウムイオンに由来する。

【0028】適切な官能基導入疎水化剤として、以下の一般式Iおよび/またはIIを示す。
20

【化1】



I

II

30

【0029】式中、置換基は、以下の意味を有する。R1、R2、R3、R4は、互いに独立して水素、1~40個、好ましくは1~20個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、飽和、または不飽和炭化水素ラジカル由来であり、任意選択的に少なくとも1つの官能基を有し、2つのラジカルが互いに好ましくは5~10個の炭素原子、より好ましくは1つまたは複数のN原子を有する複素環の残基に連結している。

【0030】Xはリン、窒素、または炭素を示し、Yは酸素または硫黄を示し、nは1~5、好ましくは1~3の整数であり、Zはアニオンである。

【0031】適切な官能基は、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホ基であり、カルボキシル基またはスルホン酸基が特に好ましい。同様に、スルホクロリド基およびカルボン酸クロリド基が特に好ましい。
40

【0032】適切な陰イオンZは、プロトンを発生する酸、特に鉛酸に由来し、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などのハロゲン、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、りん酸塩、亜リン酸塩、およびカルボン酸塩、特に酢酸塩が好ましい。出発物質として使用されるフィロシリケートは、通常、懸濁液として反応する。好ましい懸濁媒は、水であり、任意選択的にアルコール、特に1~3個の炭素原子を有する低級アルコールと混合されている。官能基導入疎水化剤が水溶性でない場合、薬剤が溶解する溶媒が好ましい。このような場合、これは特に非プロトン性溶媒である。懸濁剤のさらなる例は、ケトンおよび炭化水素である。通常、水混和性懸濁剤が好ましい。フィロシリケートに疎水化剤を添加すると、イオン交換が起こる。

して得られた金属塩は水溶性であることが好ましく、この場合、疎水化フィロシリケートが例えば濾過によって結晶性固体として分離することができる。

【0033】イオン交換は、反応温度とはほとんど無関係である。反応温度は溶剤の凝固点以上で且つ沸点未満であることが好ましい。水系では、温度は、0℃と100℃との間、好ましくは40℃と80℃との間である。

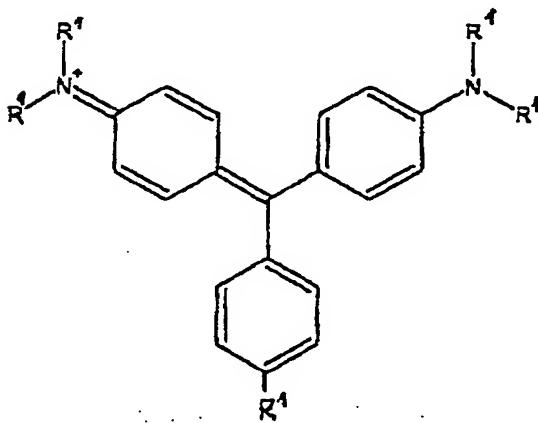
【0034】陽イオンおよび陰イオン交換ポリマーでは、特に官能基としてさらにカルボキシル酸クロリドまたはスルホン酸クロリドが同一分子に存在する場合、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。アルキルアンモニウムイオンを、通常のメチル化試薬(ヨウ化ボン酸であり、ω-アミノアリールスルホン酸およびω-アルキルアミノスルホン酸が特に好ましい。ω-アミノアリールスルホン酸およびω-アルキルアミノスルホン酸を、通常の鉱酸(例えば、塩酸、硫酸、またはリン酸)を用いるか、ヨウ化メチルなどのメチル化試薬によって得ることができる。

【0035】さらに好ましいアンモニウムイオンは、ピリジンイオンおよびラウリルアンモニウムイオンである。疎水化後、フィロシリケートの膜間距離は、一般に、10Åと90Åとの間、好ましくは13Åと40Åとの間である。

【0036】乾燥によって疎水化および官能基導入フィロシリケートから水を除去する。一般に、そのようにして処理したフィロシリケートは、0~5重量%の水を未だ含んでいる。その後、疎水化フィロシリケートを、できるだけ水を含まない懸濁剤中の懸濁液の形態で記載のポリマーと混合し、さらに処理して膜を得ることができる。

【0037】特に好ましいテクトシリケートおよび/またはフィロシリケートの官能基導入を、一般に、修飾色素またはその前駆体、特にトリフェニルメタン色素を用いて行う。これらを、以下の一般式で示す。

【化2】



(式中、R¹ = アルキル(特に、CH₃; C₂H₅))

【0038】本発明では、以下の基本骨格に由来する色素を使用する。
【化3】

10

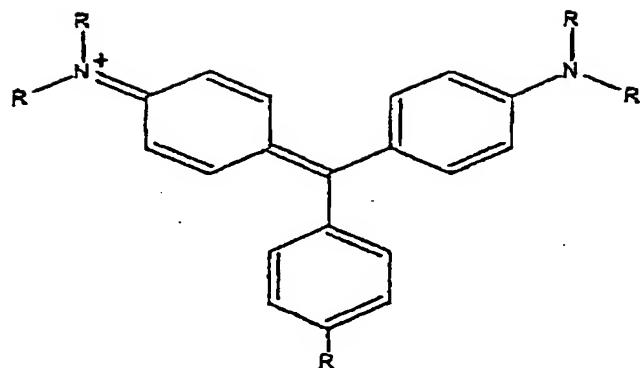
20

30

40

(10)

JP 2004-502008 A 2004.1.22



10

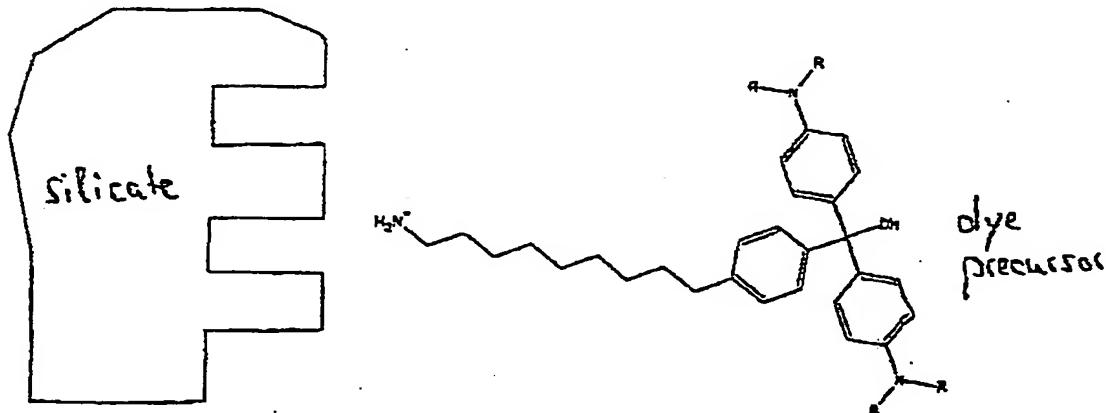
(式中、RはC₁～C₂₀、0～4個のN原子、0～3個のS原子を含み、Rを陽性に変化させることができる)

【0039】フィロシリケートに官能基を導入するために、色素またはその還元前駆体を、容器中のシリケートと共に非プロトン性溶媒（例えば、テトラヒドロフラン、DMAc、NMP）中で攪拌する。24時間後、色素およびその前駆体をそれぞれフィロシリケートの空洞にインターラーションする。イオン伝導基がシリケート粒子の表面上に存在するようにインターラーションされなければならない。

【0040】以下の図は、この過程を概略的に示す。

【化4】

20

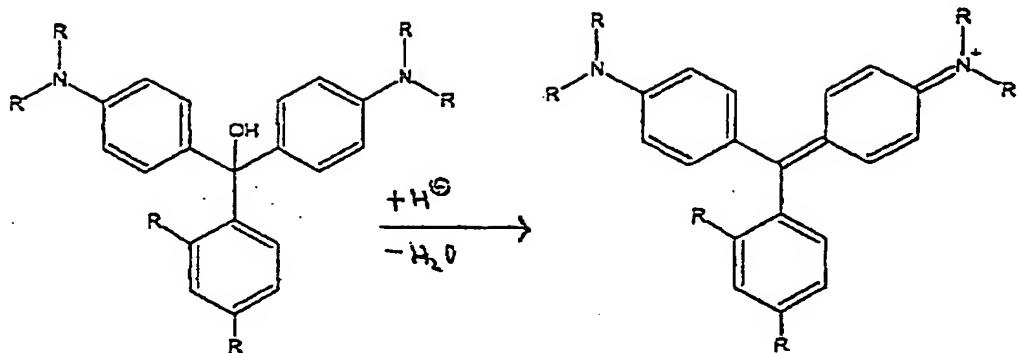


30

【0041】したがって、出願DE10024575.7に記載のように、官能基導入フィロシリケートを添加物としてポリマー溶液に添加する。色素前駆体を使用することが特に好ましいことが見出された。酸性の場合のみ、処理後、水の分解によって色素自体が形成される。

【化5】

40



【0042】トリフェニルメタン色素の場合、驚くべきことに、本発明によって調製された膜中でこれらの色素がプロトン伝導性を支持することが見出された。これが水を含まない場合でさえ、プロトン伝導性を十分な確実性をもって明言することはできない。色素がシリケートと結合しない場合、つまり、色素が遊離形態で膜中に存在する場合、色素は短期間で反応水を有する燃料電池から排出される。

【0043】本発明によれば、上記の親出願のスルフィナート基を含むポリマーブレンド、最も好ましくは熱可塑性官能基導入ポリマー（アイオノマー）を疎水化フィロシリケートの懸濁液に添加する。これを、既に溶解させた形態のポリマーを使用して行うことができるか、ポリマーを懸濁液自体に溶解する。好ましくは、フィロシリケートの量は、1～70重量%、より好ましくは2～40重量%、最も好ましくは5～15重量%である。

【0044】親特許出願に関するさらなる改良は、膜ポリマー溶液およびフィロシリケートおよび/またはテクトシリケートの空洞への塩化ジルコニル ($ZrOCl_2$) をさらに混入させることにより可能となる。リン酸中で膜の後処理を行った場合、膜中のシリケート粒子のすぐ近くにほとんど溶解しないリン酸ジルコニウムが沈殿する。リン酸ジルコニウムは、燃料電池を稼動させた場合、自己プロトン伝導性を示す。プロトン伝導性は、中間工程としてのリン酸水素の形成を介して作用し、これは、本技術水準の一部である。貯水剤（シリケート）のすぐ近くへの封入を制御することは新規である。

【0045】1. 膜調製の実施形態。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（IEC = 1.8 meq SO_2Cl/g ）およびPSUSO₂Li（IEC = 1.95 meq SO_2Li/g ）（ポリマーの構造については、図2を参照のこと）およびトリフェニルメタン色素を官能基導入したモントモリロナイトを、N-メチルピロリドン（NMP）に溶解する。次いで、架橋剤として α , ω -ジヨードブタンを溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過し、脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートする。ガラスプレートを減圧乾燥オープンに置き、80～130°C、700 mbarから最終的に15 mbarの低圧下で溶媒を除去する。このフィルムを乾燥オープンから取り出して、冷却する。ポリマーフィルムを水中でガラスプレートから剥離し、10%塩酸中で加水分解／最初に後処理し、それぞれの水を60～90°Cで24時間完全に脱塩する。

【0046】2. 実施形態。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（IEC = 1.2 meq SO_2Cl/g ）およびPSUSO₂Li（IEC = 1.95 meq SO_2Li/g ）、および α , ω -アミノアルキルスルホクロリド（外側に面してスルホクロリド基を有する）で処理したモントモリロナイトを、N-メチルピロリドン（NMP）に溶解する。次いで、架橋剤として α , ω -ジヨードブタンを溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過および脱気して、実施例1に記載のように膜を処理する。

【0047】この膜は、官能基導入フィロシリケートを含まない対照例よりも硬化後高いIEC値を有する。

【0048】3. 実施形態。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（IEC = 1.8 meq SO_2Cl/g ）をテトラエチル銅（II）の存在下、150°Cで10時間熱処理する。

Li/g) (ポリマーの構造については、図2を参照のこと) および塩化ジルコニルで処理したモントモリロナイトを、ジメチルホルムアミド(DMSO)に溶解する。

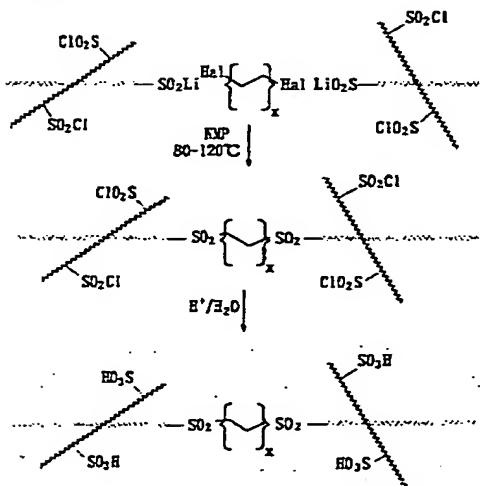
【0049】以下の順序で溶解させる。最初に、モントモリロナイトK10をDMSO中に懸濁し、全膜量に基づいて10重量%の塩化ジルコニルを添加する。次いで、他のポリマー成分を添加する。架橋剤 α 、 ω -ジヨードブタンを溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を通過および脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーテーでコートした。ガラスプレートを減圧乾燥オーブンにおき、700から最終的に15mbarの低圧の80~130°Cの温度で溶媒を除去する。フィルムを乾燥オーブンから取り出し、冷却する。ポリマーフィルムをリン酸中でガラスプレートから剥離し、30°Cと90°Cとの間の温度で約10時間リン酸中で保存し、任意選択的に10%塩酸でさらに加水分解/後処理し、それぞれの水を60~90°Cで24時間完全に脱塩する。
10

【図面の簡単な説明】

【図1】スルホクロル化ポリマーとスルフィナート化ポリマーとのブレンドにおける共有結合架橋の形成を概略的に示した図である。

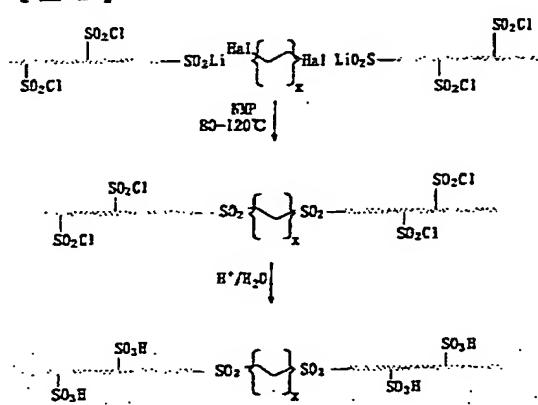
【図2】スルフィナート基およびスルホクロリド基の両方を含むポリマー中の共有結合架橋の形成を示す図である。

【図1】



α , ω -ジハロアルカンによるスルフィナート基およびスルホクロリド系
ポリマーの共有結合架橋およびその後の共有結合架橋重合スルホン化
スルホン化ブレンドへの加水分解

【図2】



α , ω -ジハロアルカンによるスルフィナート基およびスルホクロリド系
ポリマーの共有結合架橋およびその後の共有結合架橋重合スルホン化
スルホン化ブレンドへの加水分解

【国際公開パンフレット】

(2) NACH DEN VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHUNG INTERNATIONALES ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistige Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONALES
BÜRO

(43) Internationale Veröffentlichungsdaten
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00773 A2

(21) Internationale Patentanmelder-Nr.: C08J 5/23

(16) DEUTSCHE Akademie 11.73750 Ostdeutsche (DE) ZHANG, Wei (CN/DE) 70500 Stuttgart (DE); TANG, Chy-Ming (DE/DE); Heidekampstrasse 11, 69469 Weinheim (DE)

(22) Internationales Attributzeichen: PCT/EP01/04526

(17) Internationale Anmeldedatum:
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(18) Berichtsverantwortliche (amtlich): AB, AL, AM, AT, AZ, BA, BE, BG, BR, BY, CA, CH, CV, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KK, KG, KR, KE, LC, LS, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MR, MN, MW, MO, NO, NZ, NL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(23) Erreichungssprache: Deutsch

(19) Berichtsverantwortliche (frühere): ARPO-Patent (GE), GM, KE, LI, MW, MC, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW; arabisches Patent (AM, AZ, BY, EG, EZ, MD, RI, TL, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PL, SE, TR), OAFT-Patent (BF, BI, CI, CG, CI, CM, GA, GR, GW, ML, ML, NE, SN, TD, TO).

(24) Vorauskündigungssprache: Deutsch

(20) Angaben zur Priorität:
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE
100 54 231.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(21) Ansieder (für alle Bezeichnungen und Ausschreibungen
wie z.B.: UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT
FÜR CHEMISCHE VERARBEIDUNGSTECHNIK
(DE/DE), Böhringer Str. 72, 70199 Stuttgart (DE))

(22) Erfinder: und

(23) Erfinder/Aussteller (nur für DEP, EPO, EER, Jepac
Vorlieben:

— oder internationale Rechtsanwälte und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt der Berichte

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(24) Titel: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULFONATE ALKYLATION

(25) Beschreibung: EDVÄQUIVÄLENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINACÄLKLIERUNG

(26) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (i) -Hal (F, Cl, Br, I, OR, NR₂, R=Alkyl, Hydroxyl, Aryl, (Me₂)Ar, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or anions) and; (ii) precursors of cation exchange groups: SO₃M and/or COMe and/or COM₂ which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) Si, tri- or tetrafunctional halogenates or heteroanions, which have been reacted with sulfonate groups SO₃M, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymers/polymer blends or the polymer membranes: Y-Hal (F, Cl, Br, I, OR, Y-(CH₂)_n-Aryl-, Y-(CH₂)_n-alken-, Y-(CH₂)_n-alkyn-, (CH₂)_n-arylene-, (CH₂)_n-alkylene-, (CH₂)_n-alkynylene-, Y-SO₃M-polymer and/or b) compounds containing the following groups: NH-(CH₂)_n-NR₂ which have been reacted with sulfonate groups SO₃M, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymers/polymer blends or the polymer membranes: polymer-SO₃M-(CH₂)_n-NH₂-SO₃M-polymer.

(27) Zusammenfassung: Kovalent vernetzte Polymer oder kovalent vernetzte Polymerschichten, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (i) -Hal (F, Cl, Br, I, OR, NR₂, R=Alkyl, Hydroxyl, Aryl, (Me₂)Ar, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Anionen) und; (ii) Vorläufergruppen von Kationenaustauschergruppen: SO₃M und/oder COMe und/oder COM₂; die sich durch folgende organische Verbindungen covalent vernetzen: a) Si, tri- oder tetrafunctional Halogenaten oder Heteroanionen, die mit SO₃M-Reaktionen verknüpft sind, wobei die folgenden Vernetzungsbrücken im Polymeren/Polymeren-Gemisch oder der Polymermembran vorliegen: Y-Hal (F, Cl, Br, I, OR, Y-(CH₂)_n-Aryl-, Y-(CH₂)_n-alken-, Y-(CH₂)_n-alkyn-, (CH₂)_n-arylene-, (CH₂)_n-alkylene-, (CH₂)_n-alkynylene-, Y-SO₃M-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NH-(CH₂)_n-NR₂ mit SO₃M-Reaktionen verknüpft werden, wobei die folgenden Vernetzungsbrücken im Polymeren/Polymeren-Gemisch vorliegen: Polymer-SO₃M-(CH₂)_n-NH₂-SO₃M-Polymer.

WO 02/00773 A2

(14)

JP 2004-502008 A 2004.1.22

WO 02/00773 A2

~~ENTITÄTEN UND VERFAßTE~~

Zur Erklärung der Zweitsuchenden-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/00773

PCT/EP01/05864

KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kieras, W. Cui, W. Schumacherger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Recyclation du Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés", Französisches Patent F 97 05706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionogenen, kovalent vernetzten Polymeren und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionogenen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO₃Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Vergrößerung bei Austrocknung?) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfonaphase und Sulfonatphase verhindert.

Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen herzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionogenen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei:

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfatgruppen -SO₃Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschgruppen

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylerungsvernetzer (typischerweise ein α,ω-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 02/00773

PCT/EP01/0526

2

$(\text{CH}_2)_n\text{-NR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Dizinkvernetzers. Während der zu die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral-wässrigen Nachbehandlung der Membrane werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfoschloriertem Polymer und sulfviertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M}$ und/oder $-\text{PO}_3\text{M}_2$ und/oder $-\text{COM}$ ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer
gegebenenfalls:
 - b) Polymer-SO₂-Y-NR₂-SO₂-Polymer
 - c) Polymer-SO₂-NR₂-Y'-NR₂-SO₂-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{COOM}$ -Gruppen
- a. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerenfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen am Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminegruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymerenetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

WO 02/00773

PCT/EP01/05826

3

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymersstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diisobutin gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalzen Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbearbeitet.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. I: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO ₂ Cl [g]	PSU-SO ₂ Li [g]	Vernetzer [mL]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	R _{sp} ^{P+} [Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz12	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

* 2 SO₂Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungsseinheit

WO 02/00771

PCT/EP01/05726

Teil 2 der Anmeldung:**KOVALENTE VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN****STAND DER TECHNIK**

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammmeldung DE10024575.7 (Kovalente vernetzte Polymere und Polymembranen via Sulfinationalkylierung). Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoff-Brennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuhtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an den Schicht- und/oder Gerüstsilikate gebundene niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoff-Brennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionaleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

WO 02/00773

PCT/EP01/0525

5

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protoneneleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfatgruppen SO_2Me (Me = ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen.

Außerdem wird der Mischung vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,α -Dihalogekanal) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer $\text{NHR-(CH}_2\text{x-NHR)}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfochloridgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufe der Ionen austauschergruppierungen zu Ionenaustauschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

WO 02/00773

PCT/EP01/05526

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO_2M und/oder PO_2M_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR₂, R=Alky, Hydroxalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer gegebenenfalls:
 - b) Polymer-SO₂-Y'-NR-SO₂-Polymer
 - c) Polymer-SO₂-NR-Y"-NR-SO₂-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- -SO₂M-, -PO₃M₂-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionen austauscherpolymeren, besondere Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer amingruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserbarthefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidellite, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

WO 02/00773

PCT/EP01/05056

Schichtsilikat kann delaminiert oder pilliert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidolithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew..

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisierten Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfahrungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

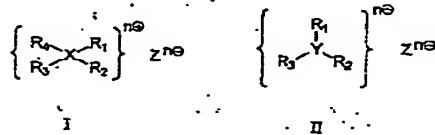
Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

WO 02/00773

PCT/EP01/05225

Milliequivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionen austauscherkapazität bezeichnet.
 Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.
 Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmitel leiten sich von Chromium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.
 Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmitel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 wahlweise Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Kohlenstoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

WO 02/00773

PCT/EP01/00005

Gesignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogenate wie Chlor, Brom, Flur, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspensionsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niedrigen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspensionsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspensionsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristeilisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wässrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C. Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an derselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Gesignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylamino sulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylamino sulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid. Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

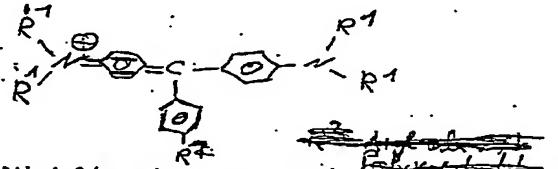
WO 02/06773

PCT/EP01/05826

10

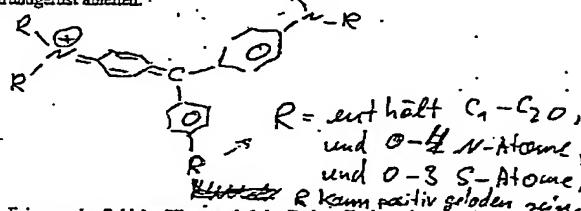
Restwassergehalt von 0-5 Gew.-% Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwähnten Polymeren geziert werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtfläche erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:



$R^1 = \text{Alkyl (besonders } CH_3 \text{; } C_2H_5\text{)}$

In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich vom dem folgendem Grundgerüst ableiten:

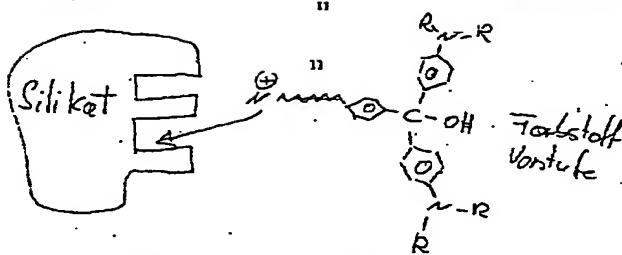


Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates intercaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikopartikels sich befindet.

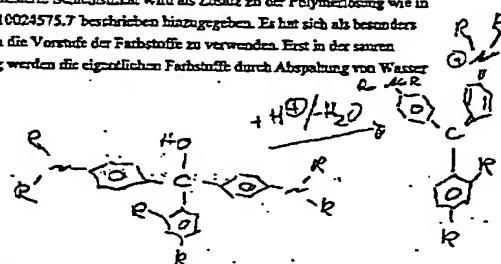
Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang.

WO 02/00773

PCT/EP01/05626



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sogenannten Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



In Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitfähigk. in den daraus hergestellten Membranen untersch. wird. Ob es sich so gar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfonatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

WO 02260773

PCT/EP01/05265

12

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew.% und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanreicherung ist die zusätzliche Einnäsung von Zirkonylchlorid ($ZrOCl_3$) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so füllt in unmittelbarer Nähe des Silikatkernes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung des Hydroxyphosphates als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer o,o'-Dilobutan gegeben. Man ruht 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumdruckschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalzen Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/00773

PCT/EP01/05825

2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) und mit α,ω-Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diodbutan gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonychlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonychlorid bezogen auf die Gesamtmembrimmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diodbutan gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgespult. Die Glasplatte wird in einem Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalzen Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/04773

PCT/EP01/05225

14

ANSPRÜCHE von Teil 1 = 10024575-1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymemembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ($M=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR; R=Alkyl, Hydroxalkyl, Aryl; (M=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallionen oder Ammoniumionen):
 - a) Verbindungen von Sulfonierungsgruppen: SO_3M und/oder POM_2 und/oder COM
 - b) Sulfatgruppen SO_4Me und die mit den folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
 - i) tri- oder oligofunktionelle Halogenalkane oder Halogenaromaten, die mit Sulfatgruppen SO_4Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/ im Polymerblend/ in der Polymemembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ($X=\text{Vernetzungsbrücke}$, $\text{Y}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, $\text{Y}=(\text{CH}_2)_x$; -Arylen-, $-(\text{CH}_2)_x$ -Arylen-, $\text{CH}_2\text{-Arylen-CH}_2$, $x=3-12$): Polymer-SO₃-Y-SO₃-Polymer und/oder
 - ii) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₃M-Gruppen, wodurch im Polymer/ im Polymerblend/ in der Polymemembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-(CH₂)_x-NR-SO₃-Polymer und/oder
 - iii) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₃M-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/ im Polymerblend/ in der Polymemembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-NR-(CH₂)_x-NR-SO₃-Polymer
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
 - a) einem Polymer mit wenigstens SO₃M-Gruppen
 - b) einem Polymer mit wenigstens SO₃Me-Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält SO₃M-Gruppen und SO₃Me-Gruppen.
4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

WO 02/07773

PCT/EP/2002/0526

15

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenyleneether, Polydiphenylphenylmethane, Polyphenylensulfide oder Copolymeren sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenyleneether oder andere lithophile Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:
Hal⁻(CH₂)_xHal oder Hal-CH₂-Phenylen-CH₂-Hal (^x=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO₃M- und/oder PO₃M₂- und/oder COOMe-Gruppen des Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenammoniumgruppen SO₃Me und/oder PO₃Me₂ und/oder COOMe (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallationen oder Ammonationen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT-95°C
- b) in vollständigem Wasser bei T=RT-95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT-95°C
- d) in vollständigem Wasser bei T=RT-95°C

Dabei kann gef. einer oder mehreren der Nachbehandlungsstufen ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolär-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolen, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Röhren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung eingestellt wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreizt wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umluftrohrher entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgeklettet wird, danach der Polymerfilm folgendemmaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentzähmtem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralöslösung bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentzähmtem Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte angeglossen werden.

- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischen Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H_2 - oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in schnellen Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membranenprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

WO 02/00773

1/2

PCT/EP01/05826

ABBILDUNGEN

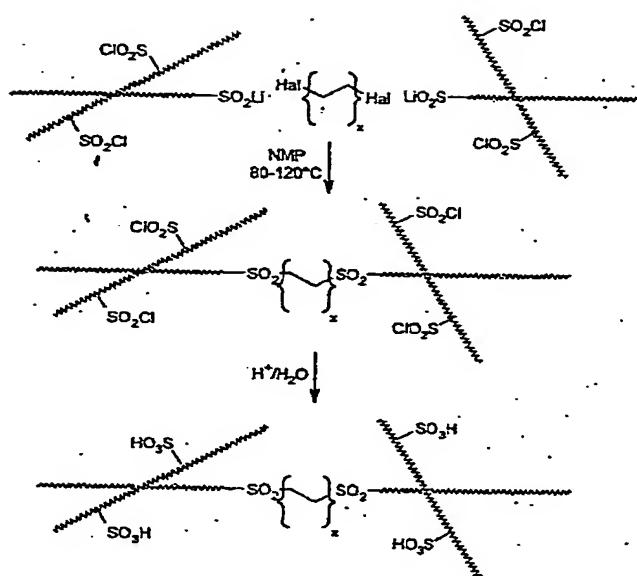


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfonat-Polymersulfonchlorid-Blends mit einem α,ω -Dihalogemalkom., und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymer sulfonat-Blend

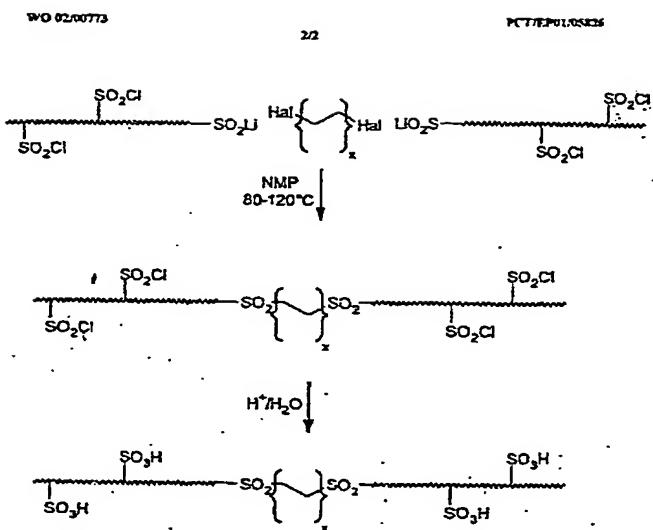


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymeren, das Sulfonat- und Sulfonylchlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω -Dihalogekalum, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonat-Ionomeren

WO 02/000773 A3

QAPF-Prem (EP, EP, CT, CG, CL, CM, GA, GR, GW, HQ,
ML, NL, SV, TR, TC)

Zur Erfahrung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gesetze verwiesen.

Vorbericht
— mit internationalem Rechtsbericht

(E) Vorberichtsergebnisse des internationales
Rechtsberichts 21. Juli 2002

2)

WO 02/000773 A3

DAFF-Patent (DE, BI, CH, CG, CL, CHL, CA, CN, CW, NL,
ME, NL, SK, TD, TO).
Zur Erklärung der Zusatzbeschreibung und der weiteren
Abweichungen wird auf die Erklärungen ("Gehörter Name an
Codes und Abweichungen") von Anfang jeder regionalen Zeile
der PCT-Gesetze verwiesen.
Vereinfachende:
— mit internationaler Rechtschreibung
(2) Veröffentlichungsdatum des Internationalen
Rechtschreibens: 12. Aug. 2002.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHE INTERNATIONALE ANMELDUNG

[BERichtigte Fassung]

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales BüroINTERNATIONALES
PATENTBLATT(43) Internationale Veröffentlichungsdaten
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/000773 A3(51) Internationale Patentanmeldung:
PCT/NM 2/16, PCT/ID 71/005, PCT/B 1/2(52) Internationale Aktenzeichen:
PCT/EP01/0575(53) Internationale Anmeldedatum:
21. Mai 2001 (21.05.2001)(25) Erreichungssprache:
Deutsch(26) Veröffentlichungssprache:
Deutsch(30) Angaben zur Priorität:
100-34 523-7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE
100-54 233-6 2. November 2000 (02.11.2000) DE(22) Erfinder und
Erfinder/Akteure (nur für ED): KERRES, Jochen
(DE/DE); Anstrasse 11, 73750 Ostfildern (DE); ZHANG,
Wei (CN/DE); Schaeppelstrasse 12, 70569 Stuttgart (DE);
TANG, Chia-Ming (DE/DE); Linsdestrasse 11, 69469
Weinheim (DE); HÄRING, Thomas (DE/DE); Neippergweg
14, 70319 Stuttgart (DE).(23) Erreichungssprache:
Deutsch(31) Benennungswortgruppen (nur für AI, A1, A2, AT, AII,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, ES, FI, GB, GE, GR, GM, IE, IL, IN,
IS, IT, JP, KE, KG, KR, LS, LZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, NO, NL, NZ, PL,
PT, RO, RU, SI, SL, SG, SK, SL, TL, TM, TR, VI, TZ,
UA, UG, US, CZ, VN, YU, ZA, ZW)(32) Benennungswortgruppen (nur für AI, A1, A2, AT, AII,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, ES, FI, GB, GE, GR, GM, IE, IL, IN,
IS, IT, JP, KE, KG, KR, LS, LZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, NO, NL, NZ, PL,
PT, RO, RU, SI, SL, SG, SK, SL, TL, TM, TR, VI, TZ,
UA, UG, US, CZ, VN, YU, ZA, ZW)(33) Benennungswortgruppen (nur für AI, A1, A2, AT, AII,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, ES, FI, GB, GE, GR, GM, IE, IL, IN,
IS, IT, JP, KE, KG, KR, LS, LZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, NO, NL, NZ, PL,
PT, RO, RU, SI, SL, SG, SK, SL, TL, TM, TR, VI, TZ,
UA, UG, US, CZ, VN, YU, ZA, ZW)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Titel: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULFONATE ALKYLATION

(55) Beschreibung: KOVALENTE VERNITZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFTNATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups: a) methyl (F, Cl, Br, I, OR, NR₂, R₁R₂O, hydroxyl, amoy), (Meoy-H, Ia), Na⁺, Ca²⁺ or other metal cations or ammonium ions; b) precursors of cation exchange groups: SO₃M-where M is either COM⁺ b) sulfonate groups SO₃M- and which can be covalently cross-linked with the following organic compounds: a) di-, tri- or oligofunctional alkoxides or alkoxonium, which have been reacted with sulphonic groups SO₃M-, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymers or the polymer membrane (Y across-linking bridge, X=H (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_n-arylene-(CH₂)_m-ethylene-(CH₂)_n-arylene-(CH₂)_m-, n=3-12); polymers -SO₃Y-SO₃-polymer and/or c) compounds containing the following groups: (Iid-1) has been reacted with sulphonic groups SO₃M- and the other side (-X) with SO₃M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymers or the polymer membrane (Y across-linking bridge, X=H (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_n-arylene-(CH₂)_m-ethylene-(CH₂)_n-arylene-(CH₂)_m-, n=3-12); polymers -SO₃Y-SO₃-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH₂)_n-NHR, which have been reacted with sulphonic groups SO₃M-, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymers or the polymer membrane polymers -SO₃NR-(CH₂)_n-NR-SO₃-Polymer.

WO 02/000773 A3

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembranen, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (Meoy-H, Ia, OR, NR₂, R₁R₂O, Hydroxyl, Amoy), Na⁺, Ca²⁺ oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen; a) Vorstufen von Kationenaustauschgruppen: SO₃M- wobei M entweder COM⁺ ist; b) Sulfonatgruppen SO₃M- und die mit den folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt werden können: a) Di-, Tri- oder Oligofunktionale Alkoxide oder Alkoxonium, welche mit Sulfonatgruppen SO₃M- reagiert sind; b) Cationen austauschende Gruppen SO₃M-, welche mit den folgenden Gruppen reagieren: a) (Iid-1) ist mit Sulfonatgruppen SO₃M- reagiert und die andere Seite (-X) ist mit SO₃M Gruppen reagiert, wobei die folgenden Vernetzungsbücken in den Polymeren oder der Polymermembran vorliegen (Y Vernetzungsbücken, X=H (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_n-Arylen-(CH₂)_m-Ethylene-(CH₂)_n-Arylen-(CH₂)_m-, n=3-12); Polymere -SO₃Y-SO₃-Polymer und/oder c) Verbindungen, die die folgenden Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_n-NHR, welche mit Sulfonatgruppen SO₃M- reagiert sind, wobei die folgenden Vernetzungsbücken in den Polymeren oder der Polymermembran vorliegen: Polymer -SO₃NR-(CH₂)_n-NR-SO₃-Polymer.

WO 02/000773 A3

IX, H, FR, GB, GR, IL, I, LU, MC, NL, PT, SE, TR, DAPI-Patent (BR), BL, CH, CO, CL, CM, GA, DN, CW, MO,
MR, NL, SN, TD, TZ,

(40) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten
Fassung: 13. Februar 2003

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchebericht

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT-Gattung-Nr. 07/2003 vom 13. Februar 2003,
Section II

(50) Veröffentlichungsdaten des internationales
Recherchebericht: 19. Juli 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Code und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guideline Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gattung verwiesen.

WO 02/006773

PCT/EP01/0305

KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Keres, W. Cui, W. Schramberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Matériau Thermoplastiques Industriel Modifiés", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei hohen Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ioneneinfähigen, kovalent vernetzten Polymeren und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfatgruppe während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ioneneinfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO₃Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfatphase und Sulfonatphase verhindert.

Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen herzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ioneneinfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Benutzung von Membranen genüB Auspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfundungsgezielte Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymeren enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfatgruppen -SO₃Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein o,m-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 02/000773

PCT/EP01/05525

2

$(\text{CH}_2)_x\text{NHR}$ zugesetzt. Die Anbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfonatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfotoloylgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membrana werden die Vorstufen der Kationenaustauschgruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfon- als auch Sulfotoloylgruppen enthält.

Die erfundungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- -SO₃M und/oder PO₃M₂ und/oder -COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer
 - gegebenenfalls:
 - b) Polymer-SO₂-Y'-NR-SO₂-Polymer
 - c) Polymer-SO₂-NR-Y'-NR-SO₂-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- -SO₃M-, -PO₃M₂-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfonatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymere wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerenfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfonaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

WO 02A00773

PCT/EP1998/05565

Anwendungsbispiel

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₃Cl/g) und PSUSO₃Li (IEC=1,95 meq SO₃Li/g) (Polymersstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diliodbutan gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgasst. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollständigem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO ₃ Cl [g]	PSU-SO ₃ Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	R _{sp} H ⁺ [Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

* 2 SO₃Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

WO 02/000773

PCT/EP02/0826

Teil 2 der Anmeldung:**KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN****STAND DER TECHNIK**

Die der vorliegenden Zusammensetzung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentsammlung DE10024575.7 (Koalente vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfatalkylierung). Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Der Produkte bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammammeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffmembranzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuhtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protoneneleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammammeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammammeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffmembranzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenzuführung findet dann ausschließlich über die funktionalen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

WO 02/060773

PCT/EP01/05926

5

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering beschichteten Gasen eine Protoneneleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich Bezug auf die Stammmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfatgruppen SO_2Me (Me = ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen.

Außerdem wird der Mischung vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfahalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauschergruppierungen zu Ionenaustauschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

WO 02/000773

PCT DEPUISCS

6

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung vor der Hydrolyse:

- SO_2M und/oder PO_2M_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR₂, R=Alkyl, Hydroxalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer gegebenenfalls:
 - b) Polymer-SO₂-Y'-NR-SO₂-Polymer
 - c) Polymer-SO₂-NR-Y"-NR-SO₂-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- -SO₃M-, -PO₃M₂-, -COOM-Gruppen
- a. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfonatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfonaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer amionengruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymerennetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaftfähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates hervorragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Alluvardit, Amesit, Hectorit, Talcum, Fluorhectorit, Seposit, Beidellite, Nontronit, Stevensit, Benomit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

WO 02/00773

PCT/EP04/04526

7

Schichtsilikat kann delaminiert oder pilliert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidellite und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew..

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^4-$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ce in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisierten Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delamination betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfahrungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Molekùls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen.

Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

WO 02A00773

PCT/EP03/03525

8

Milliequivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



I

II

Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradketigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Kohlenstoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfinsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Salfochlorid- und Carbonsäurechloride.

WO 02/00773

PCT/EP01/05326

Geeignete Anionen Z teilen sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Flour, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension eingesetzt. Das bevorzugte Suspensionsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspensionsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspensionsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wässrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C. Für Kationo- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an denselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methyllierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoaryl sulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoaryl sulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methyllierungsreagenzien wie Methyljodid. Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylaminiumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Ångström, vorzugsweise von 13 bis 40 Ångström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

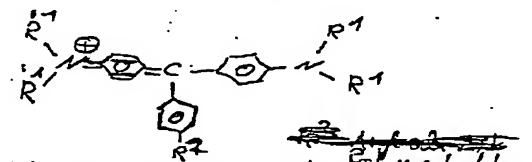
WO 02A00772

PCT/EP03/08528

10

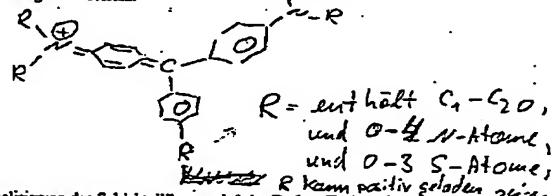
Restwassergehalt von 0-5 Gew.-% Wasser. Anschließend kann das hydrophobisierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethinfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:



$R^1 = \text{Alkyl (Sonderfalls } CH_3 \text{; } C_2H_5\text{)}$

In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:



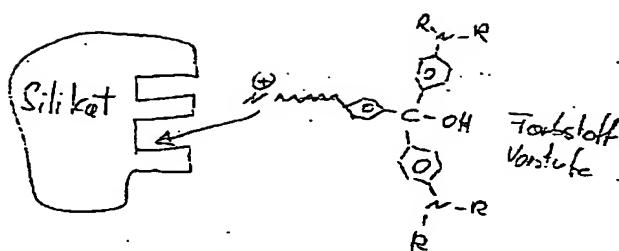
Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem spritzen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates intercaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionisierende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befindet.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang.

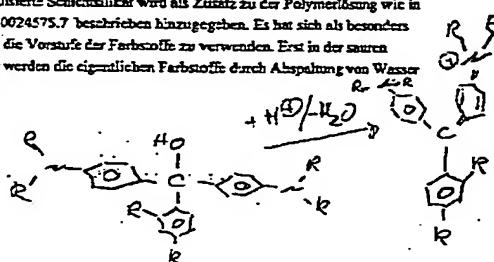
WO 02/00773

PCT/EP02/00773

11



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanefarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung in den daraus hergestellten Membranen unterstellt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Soll die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammverbindung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

WO 02A00773

PCT/EP01/0506

12

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %. Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einwirkung von Zirkonylchlorid ($ZrOCl_4$) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikatkernes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenstufen und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfobromiertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₃Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Düiobutan gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalzenem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02A00773

PCT/EP1998/000000

13

2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) und mit α,ω -Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diobutin gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.
Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.
Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diobutin gegeben. Man röhrt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollenständigem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/A0073

PCT/EP02/03050

14
ANSPRÜCHE von Teil 1 = 10024575.1

1. Kovalent vernetzter Polymer oder kovalent vernetzte Polymembranen, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Aalkyl, Hydroxialkyl, Aryl; (M=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallketonen oder Ammoniumionen):

- a) Vomufen von Kationenaustauschergruppen: SO₃M und/oder POM₂ und/oder COM₂
- b) Sulfatgruppen SO₄Me
- und die mindst folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
- a) di-, tri- oder oligofunktionelle Halogenalkane oder Halogenaromatene, die mit Sulfatgruppen SO₄Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymembran folgende Vernetzungsbücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH₂)_x; -Arylen-; -(CH₂)_x-Arylen-; CH₂-Arylen-CH₂, x=3-12): Polymer-SO₄Y-SO₄Polymer und/oder
- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfatgruppen SO₄Me zur Reaktion gebracht worden waren und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₄M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymembran folgende Vernetzungsbücken vorhanden sind: Polymer-SO₄-(CH₂)_x-NR-SO₄Polymer und/oder
- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₄Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymembran folgende Vernetzungsbücken vorhanden sind: Polymer-SO₄-NR-(CH₂)_x-NR-SO₄Polymer

2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:

- a) einem Polymer mit wenigstens SO₄M-Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO₄Me-Gruppen

3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO₄M-Gruppen und SO₄Me-Gruppen.

4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

WO 02A00073

PCT/EP01/0506

15

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polycarbonatehersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylmethoxy, Polydiphenylphenyleneether, Polyphenyleausulfide oder Copolymeren sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylmethoxy oder andere lithierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:
Hal-(CH₂)_x-Hal oder Hal-CH₂-Phenyl-CH₂-Hal (x=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO₃M- und/oder POM₂- und/oder COM₂-Gruppen des Polymeren/Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenumsatzgruppen SO₃Me und/oder PO₃Me₂ und/oder COOMe (Me=H, Li, Na, K, Cs oder anderen Metallationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gewöhriger wässriger Lauge bei T=RT-95°C
- b) in vollentsalzen Wasser bei T=RT-95°C
- c) in 1 bis 50 Gewöhriger wässriger Mineralküre bei T=RT-95°C
- d) in vollentsalzen Wasser bei T=RT-95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Röhren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreizt wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlaufdruckverfahren entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendemalen nachbehandelt wird:

WO 02/060773

PCT/EP01/0526

16

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralösung bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann je 1 oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membranprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

WO 02000773

PCT/EP01/0526

17

ANSPRÜCHE *vom Teil 2*

1. Kovalent vernetzter Komposit oder kovalent vernetzte Komposit-Polymermembranen, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren und Gerüst- und/oder Schichtsilikaten. Die Gerüst- und/oder Schichtsilikate können sowohl funktionalisiert, als auch nicht funktionalisiert vorliegen.
Die Polymere sind gekennzeichnet, dadurch daß sie die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallationen oder Ammoniumionen):
 - a) Versetzen von Kationenaustauschergruppen: SO₂M und/oder POM₂ und/oder COM
 - b) Sulfatgruppen SO₃Me
 und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
 - a) di-, tri- oder oligofunktionelle Halogenalkane oder Halogenaromatane, die mit Sulfatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/ im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x, -Arylen-, -(CH₂)_x-Arylen-, CH₂-Arylen-CH₂, x=3-12): Polymer-SO₃-Y-SO₃-Polymer
und/oder
 - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf einer Seite (Hal-) mit Sulfatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₃M-Gruppen, wodurch im Polymer/ im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-NR-(CH₂)_x-SO₃-Polymer
und/oder
 - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₃M-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/ im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-NR-(CH₂)_x-NR-SO₃-Polymer
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
 - a) einem Polymer mit wenigstens SO₃M-Gruppen
 - b) einem Polymer mit wenigstens SO₃Me-Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO₃M-Gruppen und SO₃Me-Gruppen.

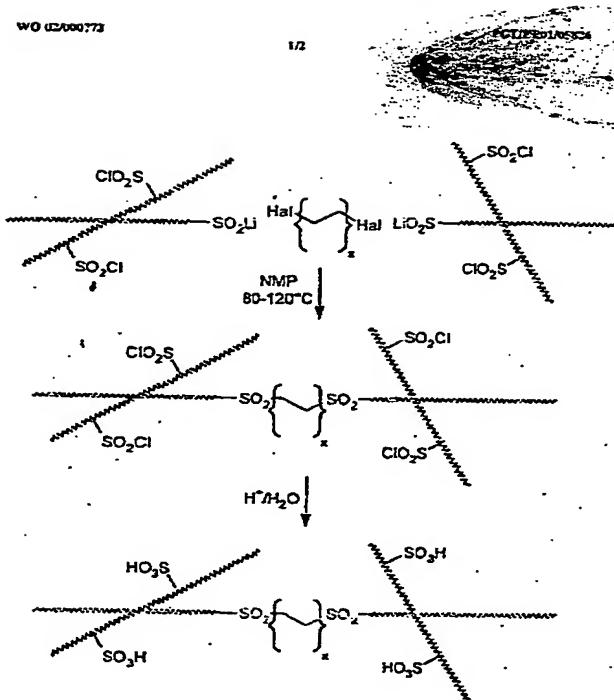


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfonat-Polymersulfochlorid-Blends mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymer sulfinsäure-Blend

WO 03/060773

2/2

PCT/EP/2003/04

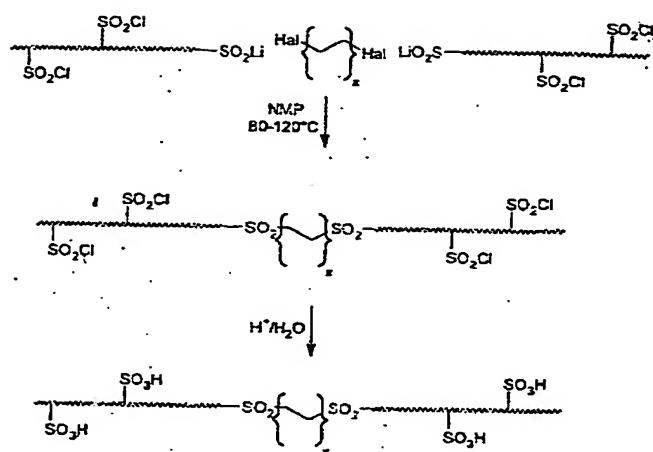


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem o,p-Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymer-sulfonsäure-Ionomeren

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
SEARCHED AND APPRAISED AS OF PCT/EP 01/05826		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 CG8J/22 H01M/10 H01M/16 B01D71/06 H01L/12		
ACCORDING TO INTERNATIONAL Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELD SEARCHED		
Method(s) used for search: electronic search; keyword search by classification symbols IPC 7 CG8J . B01D H01M H01B		
Documentation consulted other than documents incorporated in the patent file which documents are retained in the files searched		
EXAMINERS have consulted during the international search either of data bases and/or printed sources for the following: EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE EQUIVALENT		
Category	Character of document, with indication, where applicable, of the claimed invention	Reference to claim(s)
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHORUETTE YVES () 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARROCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMPISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANGRILLI XAVIER ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of page C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in Annex.		
* Special categories of cited documents: ** Document defining the general state of the art which is not concerned to an invention. *** Document not published or filed after the International Filing Date. **** Document which may disclose details of priority claimed or which is cited to complete the publication date of another document or other relevant reasons are specified. ***** Document relating to an old document, one, contained in other issues. **** Document published later in the International filing date but earlier than the priority date claimed **** Document included in the same patent family		
Date of the actual conclusion of the international search	Date of issuing of the corresponding search report	
13 March 2002	21/03/2002	
Author and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1500 NL - 2280 MV Rijswijk Tel: (+31-70) 346-3040, Fax: (+31-70) 346-3276	Authorized officer Battistig, M.	
Form PCT/ISA/2000 (version 01/00) 000		

(59)

JP 2004-502008 A 2004.1.22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Search Report Database

PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9923292	A 10-06-1999	EP 0968181 A1 WO 9923292 A1 JP 2302506578 T US 200202635 A1 US 9340025 A1 EP 0971854 A1 JP 2001527505 T	05-01-2000 10-06-1999 08-01-2002 24-01-2002 12-08-1999 19-01-2000 25-12-2001
WO 0015691	A 23-03-2000	AU 5750999 A EP 111231 A1 WO 0015691 A1	03-04-2000 04-07-2001 23-03-2000
US 5429759	A 04-07-1995	FR 2695131 A1 AT 156937 T CA 2105231 A1 DE 69313063 D1 DE 69313063 T2 EP 0591014 A1 ES 2105164 T3 JP 6196016 A	04-03-1994 15-08-1997 02-03-1994 19-09-1997 11-12-1997 05-04-1994 16-10-1997 15-07-1994

(61)

JP 2004-502008 A 2004. 1. 22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die der neuen Patentanmeldung gleichen

PCT/EP 01/05526

Ref. Rechernbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(s) der Patentgruppe	Datum der Veröffentlichung
WO 9923292	A 10-06-1999	EP C968181 A1 WO 9923292 A1 JP 2002500678 T US 26920095625 A1 WO 9940025 A1 EP 0971854 A1 JP 2001527505 T	05-01-2000 10-06-1999 08-01-2002 24-01-2002 12-03-1999 19-01-2000 25-12-2001
WO 0015691	A 23-03-2000	AU 5750999 A EP 1112301 A1 WO 0015691 A1	03-04-2000 04-07-2001 23-03-2000
US 5429759	A 04-07-1995	FR 2695131 A1 AT 156937 T CA 2105231 A1 DE 69313063 D1 DE 69313063 T2 EP 0591014 A1 ES 2105164 T3 JP 6196016 A	04-03-1994 15-03-1997 02-03-1994 18-09-1997 11-12-1997 05-04-1994 15-10-1997 15-07-1994

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

B 0 1 D 61/42
 B 0 1 D 71/52
 B 0 1 D 71/66
 B 0 1 D 71/68
 C 0 8 J 5/18
 C 0 8 L 87/00
 C 2 5 B 13/08
 H 0 1 M 8/02
 H 0 1 M 10/40

F I

B 0 1 D 61/42
 B 0 1 D 71/52
 B 0 1 D 71/66
 B 0 1 D 71/68
 C 0 8 J 5/18
 C 0 8 L 87/00
 C 2 5 B 13/08
 H 0 1 M 8/02
 H 0 1 M 10/40

テーマコード (参考)
 5 H 0 2 9

(81) 指定国

AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AL, AW, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, T, J, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA13 GA18 GA23 GA25 GA41 MA03 MC45X MC47X MC61X
 MC62X MC63X MC71X NA04 NA10 NA41 NA54 NA63 NA64 PC80
 4F071 AA03 AA51 AA62 AA64 AA75 AA78 AH02 AH12 BB02 BC01
 4J002 AA00W AA00X CH07W CH07X CH09W CH09X CN01W CN01X CN03W CN03X
 GD05
 4J031 AA53 AA58 AB04 AC11 AD01 AF08 AF23
 5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 EE18 HH05 HH08
 5H029 AJ01 AM16 CJ11 HJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.